## ⑩ 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

# ⑩公開特許公報(A)

昭58-36944

砂公開 昭和58年(1983)3月4日

Mnt. Cl.3 C 03 C 1/04 3/08

識別記号

庁内整理番号 6674-4G 6674-4G

6674-4G

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 7 頁)

**匈乳白ガラス組成物** 

@特 昭56-135842

5/02

❷出.

昭56(1981)8月28日

の発 明

門真市大字門真1048番地松下電 工株式会社内

⑩発 明 髙橋久光

門真市大字門真1048番地松下電

工株式会社内

MH (D) 人 松下電工株式会社

門真市大字門真1048番地

SiO,

RO2

"但し、

RO: : TiO: # 1 0/ 1 tt 2:0:

R'20: Li20単独、またはLi20にNa20

(LizO)/(NagOおよび/またはKgO) > 1

またはWO, が0.3~20モルの割合となるよ うに、孤知されてなる乳白ガラス組成物。

および/または 120 を加えたもの

(LigO) / (NagO および/または KgO) > 1

であるガラス組成物に、MeOs および/またはWOs /またはWOsがQ3~20モル

排開昭58-36944(2)

: 3~15 € N %

フッ化物(F2 に換算して) : 3~ 7モル %

但し、

RO,

R'10

ROs : TiOs および/または ZrOs R's O : LisO 単独、または LisO に NasO

および/または  $K_{2}O$  を加えたもの ( $Li_{2}O$ ) / ( $Na_{2}O$  および/または  $K_{2}O$ ) > 1.

であるガラス組成物に、MeOa および/またはWOa と MgO, CaO, BaO, SrO および ZnO の中から選ばれた少なくとも1種の酸化物とが、上配ガラス組成物100モルに対してMoOa および/またはWOaが0.3~3.0モルの割合となり、かつMgO。CaO, BaO。SrO および ZnO の中から選ばれた少なくとも1程の酸化物が0.5~5.0モルの割合となるように、それぞれ添加されてなる乳白ガラス組成物。

(4) 水を除く組成の98モル%以上の組成が、

SiO<sub>2</sub> : 49~59 \*\* \* %

B<sub>2</sub>O<sub>3.</sub> : 5~12 € A %

て、耐酸性の面でも優れていることが要求される ほうろう製品に適した乳白ガラス質被膜をつくり 得る乳白ガラス組成物に関する。

従来、ほうろう用上軸がラス組成物としては、 鉄板自体の着色もしくはこの鉄板との密着性を高 める目的で形成される下軸層(通常、グランオコートと呼ばれ、青~茶糖色をしている)の着のな を組成物が用いられてきた。この乳白がラス組成物によって下地の色を開散し、所留のペステルカラー (白に近い明るい色)を与えていた。

しかし、従来の乳白ガラス(テタン乳白ガラス やアンチモン乳白ガラスが有名である)は、透明 ガラスが有名である)は、であるいのである。 しかも、これを焼付ける場合、高温焼痰がある。 もあった。たとえば、組成的に TiOs を多く かラス中に TiOs 結晶を折出させて乳白の ようにしているチタン乳白ガラスは、 離在一番点 く、かっ、耐酸性に使れてい ため、現在一番点 く、れられているが、耐熱水性の点かる RO<sub>2</sub> : 8~15 モル% R'<sub>2</sub>O : 24~30 モル%

ファ化物(Fs 化換算して) - まり 3~ 7 モル %

但し、

RO<sub>2</sub> : TiO<sub>2</sub> および/または ZrO<sub>2</sub> R'<sub>2</sub>O: Li<sub>2</sub>O単独、または Li<sub>2</sub>O に Na<sub>2</sub>O および/または K<sub>2</sub>O を加えたもの

(LiaO)/(NagOおよび/またはKaO))1

であるガラス親成物に、MeOaおよび/またはWO。 とMgO。CaO。BaO。SrO およびZaO の中から 選 ばれた少なくとも 1 種の酸化物とが、上記ガラス組成物 100 モルに対して MeOa および/または WO。 が 0.3 ~ 2.0 モルの割合となり、かつ MgO。CaO。 BaO。SrO および ZaO の中から選ばれた少なくとも 1 種の酸化物が 0.5 ~ 5.0 モルの割合となるよう に、それぞれ影加されてなる特許請求の範囲第 3 項記載の乳白ガラス組成物。

3. 發明の詳細な監明

とこに関示される発明は、耐熱水性は勿論とし

分に真足できる性能を有するとは言い得ない。 組成的に SbaOa を含み SbaOa 結晶によって乳白化を図るようにしているアンチモン難は、耐酸性が悪く、しかも耐熱水性の点でもチタン糖より劣るため、ほうろうパスなどには用いられず、強材用などに服つて用いられている。

ことに開示される発明は、このような事情に値 みて、耐熱水性および耐酸性の良好な乳白ガラス 組成物を提供することを第1の目的とし、併せて、 耐熱水性および耐酸性に優れているのみでなく低 温で提成することをも可能とする乳白ガラス組成 物を提供することを目的とする。

この明報書では、上配の目的を達成するため、 以下に述べる二つの発明が開示される。いずれも、 水を敵く組成の98モル%以上の組成が、

5iO2 4 : 49~64 EN%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3~12 ± × % RO<sub>2</sub> : 3~15 ± × %

R'20 : 24~30 E # %

ファ化板(Fa 化換算して) : 3~ 7 モル%

特開昭58-36944(3)

但し、

RO<sub>2</sub> : TiO<sub>2</sub> および/または ZrO<sub>2</sub> R'<sub>2</sub>O: Li<sub>2</sub>O 単独、または Li<sub>2</sub>O に Na<sub>2</sub>O および/または K<sub>2</sub>O を加えたもの (Li<sub>2</sub>O)/(Na<sub>2</sub>O および/または K<sub>2</sub>O) > 1

であるガラス組成物を母ガラスとし、第1の発明は、この母ガラスに MeOa および/または WOa が、母ガラス100 モルに対して MeOa および/または WOa が 0.3~3.0 モルの割合となるように、 都知されてなることを特徴とするのに対し、 第2の発明は、母ガラスに MeOa および/または WOa と MgO。 CaO, BaO, SrO および ZnO の中から選ばれた少なくとも1種の酸化物とが、この母ガラス100モルに対して MeOa および/または WOa が 0.3~3.0 モルの割合となり、 かつ MgO, CaO, BaO, SrO および ZnO の中から選ばれた少なくとも1種の酸化物が 0.5~5.0 モルの割合となるように、 それられが 0.5~5.0 モルの割合となるように、 それられが 0.5~5.0 モルの割合となるように、 それらこの乳白ガラス組成物はいずれも、耐熱水性および耐酸性に優れている。 第2のものは、さらに

收化程度もより低くなっている。 母ガラス組成に おいて、 \$102 . B<sub>2</sub>O<sub>8</sub> および RO<sub>8</sub> の組成比を特に 選び、水を除く組成の 9 8 モル%以上の組成が、

\$ iO<sub>1</sub> : 49~59 モル%

B<sub>1</sub>O<sub>2</sub> : 5~12 モル%

RO<sub>2</sub> : 8~15 モル%

R'<sub>2</sub>O : 24~30 モル%

/フ10間(『s C換算して) : 3~ 7 モル!

低し、

RO2 : TiO2 および/または ZrO2 R'2O: Li2O 単独、または Li2O に Na2O および/または K2O を加えたもの (Li2O)/(Na2O および/または K2O) > 1

からなるようにした場合には、耐熱水性および耐 酸性に優れ、かつ、より一層の低温焼痰が可能と なる。

上記二つの発明において、乳白ガラス組成物を 構成している各成分の組成比が上記のように限定 されている理由は、次のとおりである。

SiOzは、49モル%未満になると耐熱水性および耐酸性が著しく悪くなる。他方、59モル%を超えると軟化温度が少しずつ高くなる傾向がみられ、64モル%を超えるとついに通常の機成温度である820~840℃では焼成できない事態となる。したがつて、SiOzは49~59モル%が留ましい。

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は12 モル%を超えると耐酸性および耐熱水性が著しく悪化する。他方、 5 モル%未満になると焼成温度が高くなる傾向がみられ、 3 モル%未満になるとついに 8 2 0~8 4 0℃では旋成できなくなる。

RO1 はTiO2 もしくは ZrO2 の各単独物、またはこれらの混合物をあらわしている。RO1 は 1 5 モル%を超えると耐酸性は良いが耐熱水性が悪くなる。他方、8 モル%未満になると、 \$iO2 の多い場合に対しない。 B2O2 の多い場合に耐酸性および耐熱水性が悪くなる傾向がみられ、3 モル%未満になると820~840℃の通 焼飲温度では焼成できなくなったり、耐酸性・耐熱水性が著しく悪化したりする。

R'aOはLiaO単独物。またはLiaOにNaaOおよ び 8:0 のいずれか一方もしくは双方を加えてなる 混合物をあらわしている。 N₂O は乳白ガラスの 軟化温度を下げ、熱影張率を上げるという効果が ある。ことに、これらる者のうち LigO の効果が すばらしく、 NagO や KgO と異なり、耐酸性や耐熱 水性を悪化させることなく乳白化させ、軟化温度 を下げる。鉄板ほうろうに用いる場合、一般に熱 膨張率は 9~1 1 (×10 <sup>6</sup>/℃) の値が領ましく、こ れ未満もしくはこれを超えると鉄板との密着性が 悪くなる。 R<sup>i</sup>zO の量が乳白ガラス組成物の熱影張 率をほぼ決定するため、この量は24~30モル %に選ぶ必要がある。 120 量が多いと軟化温度が 低くなるため低温袋皮が可能となるが、30モル %を組えると耐熱水性が著しく悪くなる。 他方、 2.4 モル%未満では、袋或温度が上がるとともに、 単態温率が小さくなりすぎて密 性が悪化する。 Nag および/または Kg が加わつた場合の、と れに対するLiaOの比。(LiaO)/(NagOおよび/ または KgO ) は 1 を超えている必要がある。

特開昭58~36944(4)

ファ化物は上記酸化物をつくつている元素等がファ化物となったものであり、F1 に投算して3 モル 光末端になるとガラスの焼成温度が上がり耐熱水性も悪くなる。他方、 7 モル%を超えると耐酸性が悪くなる。

MoOa およびWO。 はいずれも、耐酸性を着しく 向上させる。その効果は母ガラス100モルに対し て0.3 モル%の割合となつたときからあらわれる。 しかし、3 モル%を超えると軟化温度を著しく上 好させるので避ける必要がある。

つぎに、上記発明にかかる乳白ガラス組成物の 製造方法について説明する。 すなわち、これらの 乳白ガラス組成物はつぎのようにして製造される。

(f) 前述の原材 から適宜の原材料を選び、それらを常温で、要すれば加熱して充分粉砕混合する。もちろん粉砕混合せずにガラス熔融を行わせてもよい。

四 上記混合物を炉中で加熱焼成して熔融ガラ

密着が悪くなり問題である。軟化温度を下げるという効果は BaO。 ZmO が大きく、無事要率を高くする効果は BaO がもつとも大きく、以下 CaO。 \$rO。 MgO。 ZmO の限となる。耐酸性や耐熱水性を低下させる効果は、 ZmO が大きく、 MgO 。 \$rO。 CaO。 BaO がほば問程度でいずれも比較的小さい。

組成範囲を限定する理由は、本来、\$102 + B2O3 + B2O3 + B2O3 + R'2O + フッ化物 + MeO2 等の添加物の中で、すなわち、全部の成分を合わせた相互関係の中で考えられるべきである。したがつて、全成分のうちの1成分の組成比を取り上げて述べている上記の説明は、各成分の相互関係の中でみてもそのとおりになるとは一概には言い得ず、大体の傾向をあらわしているにすぎないと理解されるべきである。

つぎに、上記発明にかかる乳白ガラス組成物の 原材料について説明する。

これらの乳白ガラス組成物を構成する成分の原材料としては、鉄成により前記成分の酸化物もしくはそれらの酸化物の混合物を生ずる原材料。ま

ス化させる

付 ガラス熔融の最終股階では、800~1300 でで1~4時間熔融させる。必要があれば途中で 提弁する。

は なお、ガラス熔融に際して、要すれば前焼水のでもよい。例えば、炭酸ナトリウム、水の砂を用いた場合、まず常温で原材料を充分を設定を見いた場合、まず常温で原材料する。の形では、150~500で1~3時間反応させつつ酸水がする。このようにして固形物を得る。つぎにいるがラス熔融時に脱水・脱炭酸ガスがほとんど起こらないために、るつば中よることが起とらず安全かつ好都合である。

例 以上の他、原材料として水を含むものや、 炭酸塩・アンモニウム塩を用いた場合は、熔融す

前に上記付の前袋皮を行うのが好ましい。

- 付 熔融したガラスは水中に投じて急冷するか、 厚い鉄板の上に洗して冷却する。
  - (ト) 得られたガラスはポツトミル,級助ミル。

狩伽昭58-36944(5)

らいかい最などで微粉砕する。 とのようにして目 的とする乳白ガラス組成物が得られる。

つぎに、 このようにして得られた乳白ガラス組成物を薄物鉄板のような基板にコーティングする 場合について説明する。 すなわち、 乾虫 植物の場合に、 ガラス組成物を顧料と混合し、 温気 施助の場合は、 常法に従い必要に応じて顔料 。 カルボ かんり ファブにして 施動し、 要すれば 乾燥した後、所定の温度で焼成する。

なお、上記の説明は、上記発明にかかる乳白ガラス組成物を影物鉄板にコーテイングしてほうろう製品を製造する例について説明しているが、 これらの乳白ガラス組成物は鉄板以外の他の材質の基板にもコーティングできることはもちろんである。

以上のように、 ことに関示された発明にかかる 乳白ガラス組成物によれば、表面性能、 特に耐無 水性の者しく優れた乳白ガラス質皮膜を形成しう るため、ほうろうペス、 過齢器内面のような者し く熱水にさらされるほうろう製品用のフリットとして最適である。そのうえ、 \$10g が59 モル%以下で、 BgOg が5 モルが以上、 ROg も8モル%以上となる組成範囲においては焼成温度が750で以下と低いため、薄物鉄板に焼付けるようなときに薄物鉄板の熱変形が殆ど起こらず、寸法精度の高いほうろう製品を製造しうるのである。さらに、これらの乳白がラス組成物は、有害物質および高低な物質を含まないため、毒性等の異層が起こらず、安価である。

っぱに、実施例について比較例と併せて説明する。

第1表のような配合により原材料配合を行った。 つぎに、以上の原材料配合物を1300℃に設定 した電気炉においてアルミナるつぼを用いて熔融 した。そして約2時間清澄し、ついで水中に投入 したのち急冷し、ポットミルで粉砕して、乳白ガ ラス組成物を得た。得られた乳白ガラス組成物の 物性を市販品と対照して第2表に示した。

つぎに、得られた乳白ガラス組成物(粉末状)

に対して分散剤および水を添加してスリップ化し、 薄物鉄板に塗装して同義に示す焼成条件で焼成し ガラス質皮膜を形成した。 とのようにしてほうろ う製品が得られた。 得られたほうろう製品のガラ ス質皮膜の性能は第2表のとおりであつた。

(以下、余白)

NR 58-36944(6)

口 口 双

(単位は1707年)

	Am	I= .	T											(財政)		)
ガラズ	710	-	テタン	ロルジルコニウム	安設ソーダ	炭級カ リウム	炭Qリ チウム	フッ化 ソーダ	フッ化 リチウム	Q 化モ リブデン	位化タン グステン	炭 Cマッグ ネシウム	炭 以カルシウム	炭 貸 スト ロンチウム	炭 以バリウム	以 ( ) ( )
G - 1	24.5	3. 6	1.4	4. 2	5. 2	0	7.8	0	0.91	LO	0	0	0	0	0	0
G - 2	24.5	3.6	1.4	4. 2	5. 2	0	7.8	0	0.91	1.0	1.6	0	0	0	0	0
C 3	23.6	3. 7	3. 2	4.9	LO	0	9. 2	3. 5	0	0.5	0.8	0	0	0	0	0
G - 4	23.6	3. 7	3. 2	4.9	1.0	0	9. 2	3.5	0	0. 5	0	0	0	0	0	0
G - 5	21.5	3. 6	2. 7	8. 4	0	2.9	1 0.9	2.9	0	1.5	0	0	0	0	0	0
G - 6	25.2	2. 7	2.6	4.0	0	8.0	6. 1	0	0.91	1.0	0	0	0	0	1.4	
G7	21.5	3. 6	2.7	8.4	3.0	2.9	7. 8	0	0.91	0.5	0	L2	0	-		0
G - 8	21.5	3.6	2.7	8.4	3.0	2.9	7.8	0	0.91	2.0	0	0	-	-	0	0
G ~ 9	23.6	3. 7	3. 2	4.9	1.0	0	9. 2	3. 5	0	0	0.8	0	0	3.1		1.7
C - 1 0	23.6	3.7	3. 2	4.9	1.0	0	9. 2	3. 5	0	0	0.8	0	-	0	0	
G - 1 1	23.6	3. 7.	3. 2	. 49	1.0	0	9. 2	3.5	0	0.5	0	0	1.1	0	0	1.7
G - 1 2	21.5	3. 6	2.7	8.4	0	2.9	1 0.9	2.9	0	0.5	0.8	0	0	0	-	0. 9
G - 1 3	21.5	3. 6	2.7	8.4	0	2.9	1 0.9	2.9	0	1.0	0	-			.0	1.1
G-14	24.5	3. 6	1.4	4.2	5. 2	0	7.8	0	0.91	0	0	0	1.4	0	0	0
G - 1 5	21.5	7. 1	1.4	4.2	9. 7	0	4.7	2.9	0	0	0		0	0	0	0
G-16	25.0	4.3	10.3		6.0	4.4	0	2.7				0	0	0	0	0
						7.7	٠,	41	0	0	0	0	0	0	0	0

C3 2 C3

/		Ħ		成均の	Gi 佳	袋成	经件	Ħ	' <b>ラ</b> ス ቯ	皮口	<b></b>
	7	ガラス組成じた Na	□ 野型点 (プ <sup>0</sup> 01×)		は は は C (200 m x x)	<b>追</b> (℃)	時 間 (分)		ロアルカリ性	GCACE	# 12
奖 旋例	1	G- 1	1 0.3	470	0.84	720	6	AA	AA	AA	良好
	2	G - 2	1 0.5	470	0.65	720	6	AA.	AA	AA	
-	3	G - 3	9. 9	480	0.4 6	750	6	AA	AA	AA	
*	4	G- 4	9. 8	475	0.71	750	6	AA	AA	AA	
•	5	G - 5	1 0.4	480	0.78	750	6	AA	AA	AA	
•	6	G - 6	1 0.2	470	0.92	720	6	AA	AA	AA	•
• :	<u>'</u>	G- 7	1 0.6	480	0.82	750	6	AA	AA	AA	-
- 8	В	G - 8	1 0.5	470	1. 3	720	6	A A	AA	AA	Ø
, <u>(</u>	,	G – 9	1 0.3	475	1. 1	720	6	· A A	AA	AA	·a .
· 10		G-10	1 0.2	460	1.9	720	6	A	AA	AA	
<b>~</b> 11	4	G-11	1 0.5	470	1. 4	720	6	AA	AA	AA	
- 12	: 🛚	G-12	1 0.5	470	2.1	720	6	A	AA	AA	4
<b>~</b> 13	1	G - 13	1 0.7	470	1.4	720	6	AA	AA	AA	*
比较例 1	1	G-14	1 0.4	465	1.7.	720	6	A	A A	A	
* 2		G-15	1 0.9	490	7. 8	750	6	С	AA	С	ガラス貸皮碌は過明で下 地の色が見える
- 3		G-16	9. 0	5 2 5	0.7 2	800	6	A A	AA	В	<b>食</b> 纵好

特開昭58-36944(フ)

なお、比較例3(ガラス組成物版 G - 1 6 のもの)は、よく知られているチタン乳白ガラスの代表的組成を用いて比較したものである。

第2 表のガラス組成物の物性制定方法は以下の とおりである。

### . (熟彫張率および軟化温度)

径的 3 mm の棒状ガラス組成物を試料とし、昇温速度約 2 0 ℃/min で影張を変位計により制定した。 軟化温度は、ガラスが影張から変形による収縮に変る点を配象紙から読み取つた。

#### (量效循循)

32~60メッシュに牧径を揃えたガラス組成物粉末2000 fを100ccのピーカーに入れ、1N - 塩酸水溶液 50cc とともにスターラにより盗退 において15分間慢拌したのち、1G1ガラスフィ ルタで吸引ろ通し、残渣を秤量して下式により耐 酸減量を算出した。

> 耐酸键量= (1- <u>機</u> 接 2000)×100(%)

また、第2表のガラス質皮膜の表面試験は、つ ぎのような方法で行つた。

#### (耐酸性)

10%塩酸水溶液を浸透させた3cm×3cm 角の 炉紙3枚を重ねて試料の上に置き、時計皿をかよ せて15分間放置したのち戸紙を除き、水洗し乾 燥した。そして表面の侵食度をAA、A、B、C。 Dの5段階で評価した。AAが侵食度が小さく最 良であり、Dが最悪である。

(耐アルカリ性)

10%水酸化ナトリウム水溶液を用い、操作および評価は耐酸性と同様に行った。

(耐熱水性)

10 cm×10 cm の試料を沸騰水中に300時間 浸漬したのち、外観の変化をAA、A、B、C、Dの 5 股階で評価した。AAが最良であり、Dが最悪 である。

(外類)

ほうろう製品のガラス質皮肤の状態を目視によ り飼べた。

### 手統辦正書(自発)



特許庁長官、殿

1. 事件の表示

昭和56年特許職第135842号

2. 発明の名称

乳白ガラス組成物

3. 補正をする者

事件との関係

特許出關人

名 称(583) 松下電工株式会社

代 麦 者 代表取締役 小 林

4. 代理人

住 所 〒530 大阪市北区大神橋2丁目4番1 7号 千代田第一ビル8階

名 (7346) 弁理士 松 本 武

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の個



6. 補正の内容

(1) 明細書第20頁第13行に「2000g」 とあるを「2000g」と訂正する。

(2) 明細書第20頁第18行の式中、

「残 液 あるを 「残 液 と紅 2000」と紅

正する。